

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09157316 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 06 . 97**

(51) Int. Cl

C08F 2/48
C09D 4/02
C09D171/12
H05K 1/03
H05K 3/28
// H05K 3/46

(21) Application number: **07345441**

(22) Date of filing: **11 . 12 . 95**

(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **MORI TORU
ABE KIMIHIRO**

(54) NOVEL PHOTOSETTING RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosetting resin compsn. excellent in chemical resistance, heat resistance, film-forming properties and long-term film storability, and useful as a resist material for use in an additive method and as a permanently insulating material by blending a reaction product of a polyphenylene ether and an unsatd. carboxylic acid or acid anhydride with a photopolymn. initiator and photopolymerizable acrylic monomer.

SOLUTION: (A) A reaction product of a polyphenylene

ether and an unsatd. carboxylic acid or acid anhydride in an amount of 20-90wt.% is blended with (B) 0.1-20wt.% photopolymn. initiator and (C) 2-70wt.% photopolymerizable acrylic monomer. The component (A) is obtd. by reacting 100 pts.wt. polyphenylene ether of 0.1 to 1.0 in viscosity no. with 0.01-5.0 pts.wt. unsatd. carboxylic acid (e.g. fumaric acid) or acid anhydride (e.g. maleic anhydride). Examples of the component (B) include benzyl dimethyl ketal. Tetraethylene glycol dimethacrylate may be used as an example of the component (C), which is however not particularly limited in so far as the mol.wt. is at most 500.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157316

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 2/48	MD J		C 08 F 2/48	MD J
C 09 D 4/02	P DR		C 09 D 4/02	P DR
171/12	P L Q		171/12	P L Q
H 05 K 1/03 3/28	6 1 0	7511-4E	H 05 K 1/03 3/28	6 1 0 H D
			審査請求 未請求 請求項の数 1	FD (全 11 頁) 最終頁に統ぐ

(21)出願番号 特願平7-345441

(22)出願日 平成7年(1995)12月11日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 森 健

静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 阿部 公博

静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成工業
株式会社内

(74)代理人 弁理士 野崎 鎌也

(54)【発明の名称】 新規な光硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 アディティブ法により回路形成する工程において、耐薬品性、耐熱性、製膜性および長期保存安定性が優れると共に、永久絶縁膜材料として低誘電率の光硬化性樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物20~90重量%、(b) 光重合開始剤0.1~20重量%、および(c) 分子量が500以下の(メタ)アクリル系光重合性モノマー2~70重量%を含むことを特徴とする。

回路形成する工程においては、耐薬品性、耐熱性、製膜性および長期保存安定性が優れた光硬化性樹脂組成物が求められている。さらに永久絶縁膜材料として低い誘電率特性を有する材料が求められている。これらを満たす光硬化性樹脂組成物の開発を課題とした。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに特定の置換ポリフェニレンエーテル樹脂と分子量が500

10 以下の（メタ）アクリル系光重合性モノマーおよび光重合開始剤を使用することにより、優れた耐薬品性、耐熱性を有した上、フィルム化する際の優れた製膜性とフィルム状製品の長期保存安定性を有し、さらに低誘電率の光硬化性樹脂組成物を見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は（a）ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物20～90重量%、（b）光重合開始剤0.1～20重量%、および（c）分子量が500以下の（メタ）アクリル系光重合性モノマー2～70重量%を含むことを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

20 【0008】

【0009】

【0010】

【0011】

【0012】

【0013】

【0014】

【0015】

【0016】

【0017】

【0018】

【0019】

【0020】

【0021】

【0022】

【0023】

【0024】

【0025】

【0026】

【0027】

【0028】

【0029】

【0030】

【0031】

【0032】

【0033】

【0034】

【0035】

【0036】

【0037】

【0038】

【0039】

【0040】

【0041】

【0042】

【0043】

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】

【0048】

【0049】

【0050】

【0051】

【0052】

【0053】

【0054】

【0055】

【0056】

【0057】

【0058】

【0059】

【0060】

【0061】

【0062】

【0063】

【0064】

【0065】

【0066】

【0067】

【0068】

【0069】

【0070】

【0071】

【0072】

【0073】

【0074】

【0075】

【0076】

【0077】

【0078】

【0079】

【0080】

【0081】

【0082】

【0083】

【0084】

【0085】

【0086】

【0087】

【0088】

【0089】

【0090】

【0091】

【0092】

【0093】

【0094】

【0095】

【0096】

【0097】

【0098】

【0099】

【0100】

【0101】

【0102】

【0103】

【0104】

【0105】

【0106】

【0107】

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

【0113】

【0114】

【0115】

【0116】

【0117】

【0118】

【0119】

【0120】

【0121】

【0122】

【0123】

【0124】

【0125】

【0126】

【0127】

【0128】

【0129】

【0130】

【0131】

【0132】

【0133】

【0134】

【0135】

【0136】

【0137】

【0138】

【0139】

【0140】

【0141】

【0142】

【0143】

【0144】

【0145】

【0146】

【0147】

【0148】

【0149】

【0150】

【0151】

【0152】

【0153】

【0154】

【0155】

【0156】

【0157】

【0158】

【0159】

【0160】

【0161】

【0162】

【0163】

【0164】

【0165】

【0166】

【0167】

【0168】

【0169】

【0170】

【0171】

【0172】

【0173】

【0174】

【0175】

【0176】

【0177】

【0178】

【0179】

【0180】

【0181】

【0182】

【0183】

【0184】

【0185】

【0186】

【0187】

【0188】

【0189】

【0190】

【0191】

【0192】

【0193】

【0194】

【0195】

【0196】

【0197】

【0198】

【0199】

【0200】

【0201】

【0202】

【0203】

【0204】

【0205】

【0206】

【0207】

【0208】

【0209】

【0210】

【0211】

【0212】

【0213】

【0214】

【0215】

【0216】

【0217】

【0218】

【0219】

【0220】

【0221】

【0222】

【0223】

【0224】

【0225】

【0226】

【0227】

【0228】

【0229】

【0230】

【0231】

【0232】

【0233】

【0234】

【0235】

【0236】

【0237】

【0238】

【0239】

【0240】

【0241】

【0242】

【0243】

【0244】

【0245】

【0246】

【0247】

【0248】

【0249】

【0250】

【0251】

【0252】

【0253】

【0254】

【0255】

【0256】

【0257】

【0258】

【0259】

【0260】

【0261】

【0262】

【0263】

【0264】

【0265】

【0266】

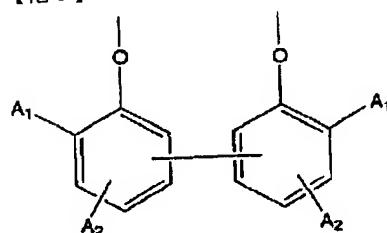
【0267】

【0268】

はフェニル基等が挙げられ、ハロアルキル基の例として
はブロモメチル基、クロロメチル基等が挙げられ、ハロ
ゲン原子の例としては臭素、塩素等が挙げられる。一般
式(1)中のQ基の代表的な例としては、つぎの4種の
一般式(7)～(10)で表される化合物群が挙げられ
る。

【0011】

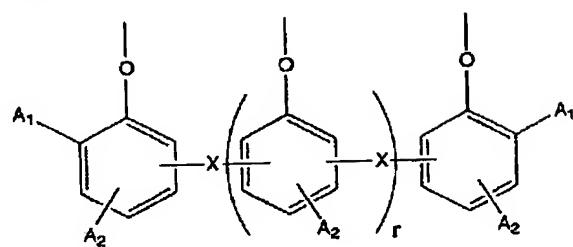
【化3】



(7)

*

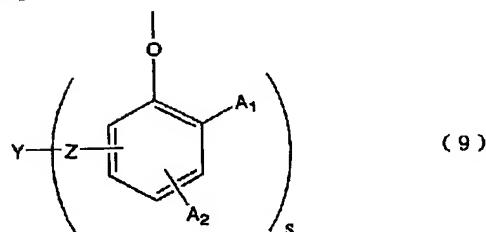
* 【0012】
【化4】



(8)

【0013】

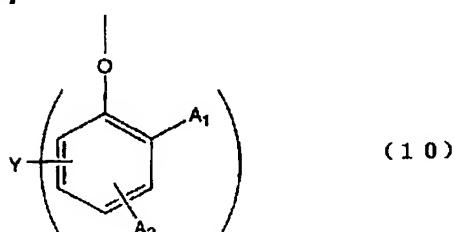
【化5】



(9)

【0014】

【化6】



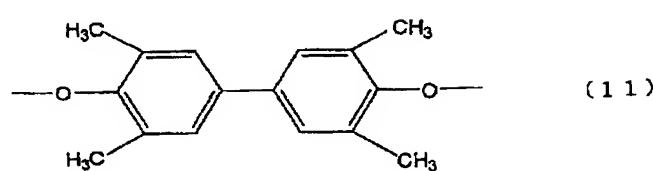
(10)

※ (式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1～4の直鎖状アルキル基を表し、Xは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、Yは脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表し、Zは酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表し、かつA₂と結合した2つのフェニル基、A₂とX、A₂とY、A₂とZの結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、rは0～4の整数であり、sは2～6の整数を表す。)

30 Q基の具体例として、下記式(11)～(15)等が挙げられる。

【0015】

【化7】

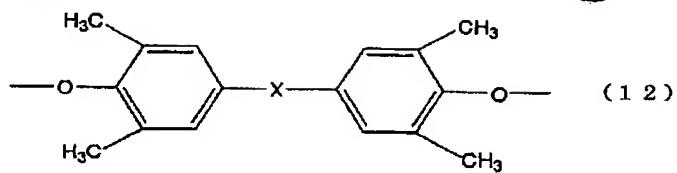


(11)

【0016】

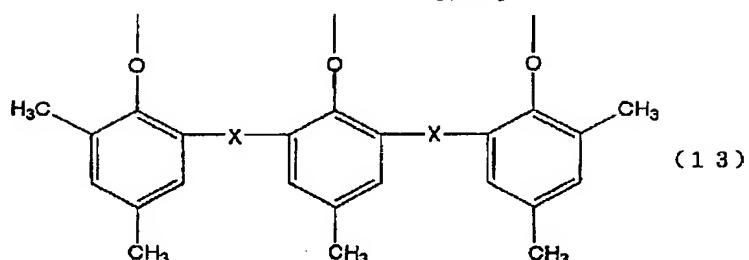
【化8】

(4)



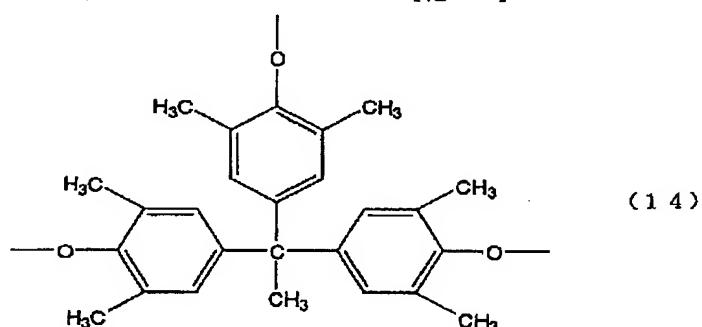
【0017】

【化9】



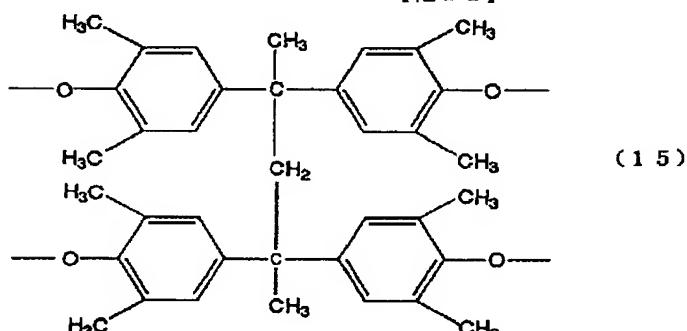
(ただしXは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$
 $-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$)

* 【0018】
* 【化10】



【0019】

【化11】

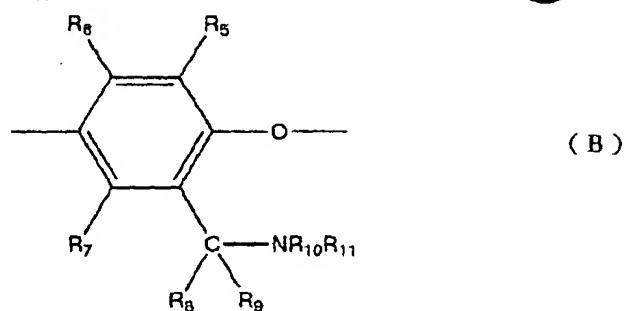


【0020】一般式(1)中のJで表されるポリフェレンエーテル鎖中には、一般式(A)で表される単位の
他、次の一般式(B)で表される単位が含まれていても※

※よい。

40 【0021】

【化12】

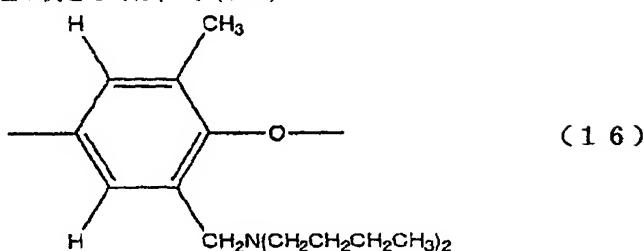


(式中、R₅～R₁₁は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、アリール基、ハロアルキル基を表し、R₁₀、R₁₁が同時に水素原子であることはない。)
具体的な一般式 (B) の単位の例としては、式 (16) *

* 等が挙げられる。

【0022】

【化13】



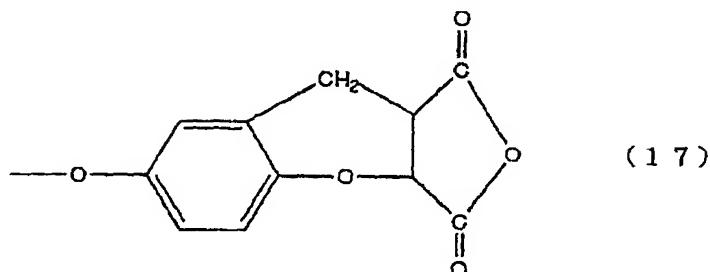
本発明に用いられるのポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、2、6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2、6-ジメチル-1、4-フェニレンエーテル)、ポリ(2、6-ジメチル-1、4-フェニレンエーテル)のスチレングラフト重合体、2、6-ジメチルフェノールと2、3、6-トリメチルフェノールの共重合体、および2、6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体等が挙げられる。以上述べたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.1～1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

【0023】本発明で用いられる (a) 成分は、上記の※

※ポリフェニレンエーテル樹脂を不飽和カルボン酸または酸無水物と反応させることによって製造される、実質的に酸または酸無水物に起因する重合性二重結合を含まない反応生成物である。該反応生成物は、おそらく種々の化学構造を持つ色々な生成物からなる混合物であつて、それらの化学構造はすべてが明らかにされているわけではなく、例えば、J. H. Glans, M. K. Akka peddi, Macromolecules, vol 1991, 24, 383～386に記載されている下記の化学構造式 (17)～(18) が例として挙げられる。

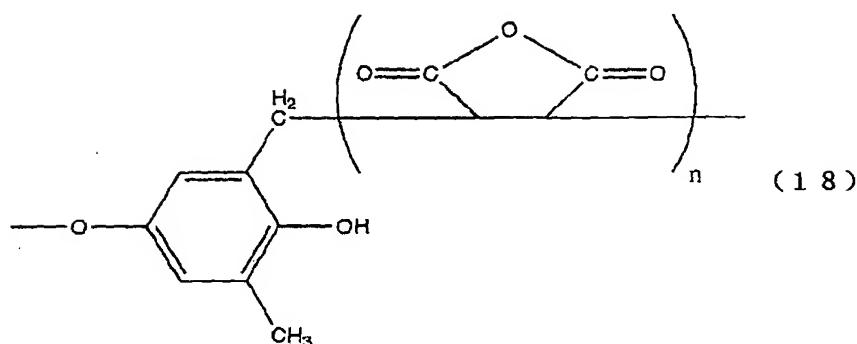
【0024】

【化14】



【0025】

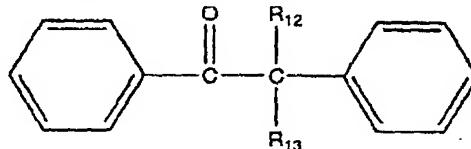
【化15】



(ただし、 $n = 1 \sim 20$ の整数)

【0026】適当な酸および酸無水物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。特に無水マレイン酸、フマル酸が最も良好に使用でき、反応はポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸または酸無水物を100～390℃の温度範囲で加熱することによって行われる。この際ラジカル開始剤を共存させてもよい。反応方法としては溶液法と溶融混合法の両方が使用できるが、押し出し機等を用いる溶融混合法の方が簡便に行うことことができ、本発明の目的に適している。不飽和カルボン酸または酸無水物の割合はポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し、0.01～5.0重量部、好ましくは0.1～3.0重量部である。

【0027】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる*



(R_{12} 、 R_{13} は各々独立に水素、水酸基、アルキル基、アルコキシ基またはフェノキシ基を示すが、 R_{12} 、 R_{13} が同時に水酸基であることはない。)

【0030】具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインピロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなど挙げることができる。

【0031】一般式(2)以外の光重合開始剤としては、2、4、5-トリアリールイミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、 α 、 α -ジメトキシ- α -モルホリノメチルチオフェニルアセトフェノン、2、4、6-トリメチルベンジルホスフォンオキシド、フェニルグリシン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)一ブタノン-1、p-アミノベンゾフェノ

* (a) 成分であるポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物の好ましい含有量は20～90重量%であり、さらに好ましくは30～80重量%である。(a) 成分の量が20重量%より少ないと低誘電率性は得られない。また90重量%より多いと実用的な露光時間で光硬化画像が得られない。

【0028】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤の好ましい含有量は0.1～20重量%であり、さらに好ましくは0.5～10重量%である。光重合開始剤の量が0.1重量%より少ないと光硬化性が得られない。また20重量%より多いと耐薬品性が低下する。光重合開始剤には特に制限はないが、下記一般式(2)で示される化合物を用いると光硬化性樹脂組成物の感度が高くなる点で特に好ましい。

【0029】

【化16】

ン、p-ブチルアミノフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p、p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p、p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン【ミヒラーズケトン】、p、p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p、p'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソブロピルチオキサントン、2-フルオロチオキサントン、4-フルオロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、p-ジメチル安息香酸、p-ジエチル安息香酸及びp-ジイソブロピル安息香酸及びこれらと下記のアルコールのエステル化物が使用することができる。

【0032】アルコールとしては、メチルアルコール、

エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等がある。さらに1-フェニル-1、2-ブロパンジオノ-2-0-ベンジルオキシム、2,3-ジオキソ-3-フェニルプロピオン酸エチル-2-(0-ベンジルカルボニル)-オキシム等のオキシムエステル類がある。

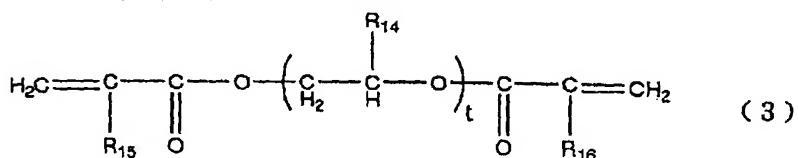
【0033】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる(C)成分である(メタ)アクリル系光重合性モノマーとしては、末端にアクリロイル基またはメタクリロイル基を少なくとも1つ有する不飽和化合物の内、分子量が500以下のものが用いられる。(メタ)アクリル系光*

*重合性モノマーの光硬化性樹脂組成物中の好ましい含有量は2~70重量%であり、さらに好ましくは5~50重量%である。(メタ)アクリル系光重合性モノマーの量が2重量%より少ないと露光後も完全に硬化せず、画像が再現されない。また70重量%より多いと機械的強度の低下と誘電率の上昇が起こる。

【0034】(メタ)アクリル系光重合性モノマーは、該分子量が500以下であれば特に制限はない。ただし、下記一般式(3)および(4)で示される化合物10は、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物との相容性が大きい点で特に好ましい。

【0035】

【化17】



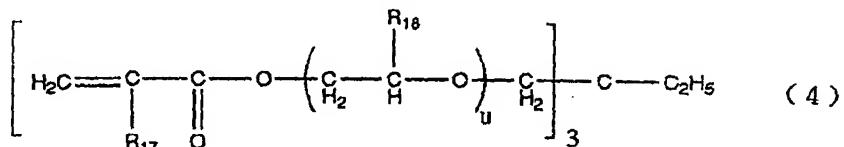
(式中、R₁₄~R₁₆は各々独立にメチル基または水素原子、tは10以下の整数を表す。)

【0036】具体例としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)ア※

※クリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、等がある。

【0037】

【化18】



(式中、R₁₇、R₁₈は各々独立にメチル基または水素原子、uは0~2の整数を表す。)

【0038】具体例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、等がある。

【0039】一般式(3)または(4)の光重合性モノマー以外にも、分子量が500以下の他の(メタ)アクリル系光重合性モノマーを用いることができる。具体例としては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、β-ヒドロキシプロピル-β'-(アクリロイルオキシ)プロピルフタレート、1,4-テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、オクタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロール

(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート等がある。

【0040】また、上記(c)成分の(メタ)アクリル系光重合性モノマーに加えて、分子量が500を越える(メタ)アクリル系光重合性モノマーも用いることができる。ただし、多く入れすぎると光硬化性樹脂組成物として均一かつ透明性が保たれなくなる。具体例としては、ビス(ポリエチレングリコール)(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレンジイソシアート、トリレンジイソシアートなどの多価イソ

シアナート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などの例をあげることができる。

【0041】本発明の別の態様によれば、本発明は

(a) ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物20～90重量%、(b) 光重合開始剤0.1～20重量%、(c) 分子量が500以下の(メタ)アクリル系光重合性モノマー2～70重量%および(d) アリル系光重合性モノマー2～70重量%を含むことを特徴とする光硬化性樹脂組成物を提供する。成分(a)、(b)、(c)に関しては前述した記載と同じである。成分(d)を用いると、驚くべきことに、本発明の光硬化性樹脂組成物の製膜性と硬化後の耐熱性が極めて良好になる。

【0042】本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれる

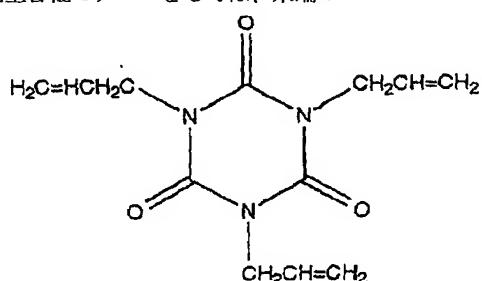
(d) 成分のアリル系光重合性モノマーとしては、末端*

*にアリル基を少なくとも1つ有する不飽和化合物が用いられる。アリル系光重合性モノマーの光硬化性樹脂組成物中の好ましい含有量は2～70重量%であり、さらに好ましくは5～50重量%である。アリル系光重合性モノマーの量が2重量%より少ないと現像後のポストキュアによる硬化の進行が不完全になる。また70重量%より多いと解像度が低下する。

【0043】アリル系光重合性モノマーとしては特に制限はないが、式(5)で示されるトリアリルイソシアヌレートおよび式(6)で示されるトリアリルシアヌレートは、(a)成分であるポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸または酸無水物との反応生成物との相溶性が大きい点で特に好ましい。

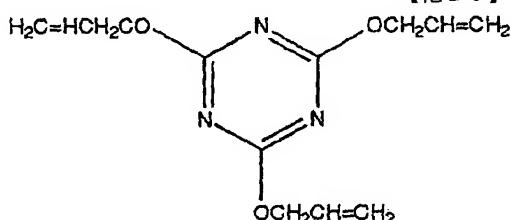
【0044】

【化19】



(5)

【0045】



(6)

【0046】式(5)または(6)の光重合性モノマー以外のアリル系光重合性モノマーを用いることができる。具体例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルアジペート、ジアリルジグリコラート、ジエチレングリコールビスアリルカルボナート等があげられる。

【0047】本発明の光硬化性樹脂は硬化後の耐熱性や耐薬品性を高めるために、現像後にキュアを行う場合がある。この際キュアによる架橋反応を補助するために、ラジカル発生剤を含有しても良い。具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパーオキシ)ヘキシ-3、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、α,α'-ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(t-ブチルパ

ーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキシソフタレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)オクタン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)パーオキサイド、トリメチルシリルトリフェニルシリルパーオキサイド等の過酸化物がある。また過酸化物ではないが、2,3-ジメチル-2,3-ジフェニルブタンもラジカル開始剤として使用できる。

【0048】本発明の光硬化性樹脂層には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン等がある。

【0049】また、光照射により発色する発色系染料を含有しても良い。発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン【ロイコクリスタルバイオレット】、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン【ロイコマラカイトグリーン】等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等がある。

【0050】さらに光硬化性樹脂層には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有しても良い。例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、o-トルエンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリプチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、ポリプロピレングリコール等が例示できる。

【0051】本発明の各成分の混合には、溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法を用いることができる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、アニソールなどの芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフランが単独あるいは二種以上を組み合わせて用いられる。

【0052】本発明における光硬化性樹脂組成物は、溶剤により液状とした状態(液状レジスト)でも、また支持体上に塗布乾燥し光硬化性樹脂積層体とした状態(ドライフィルムレジスト)でも使用に供することができる。光硬化性樹脂層の厚みは用途において異なるが、永久絶縁膜材料としては10~100μm、好ましくは20~70μmであり、薄いほど光による永久絶縁膜の解像性は向上する。また、厚いほど耐薬品性、強度が向上する。本発明の光硬化性樹脂組成物を用いた永久絶縁膜の作成工程の一例を以下に説明するが、本発明の光硬化性樹脂組成物の用途および使用方法はこれに限定されるものではない。

【0053】液状レジストとして用いる場合は、スクリーン印刷機、ロールコーラー、カーテンコーラー、スプレーコーラー、スピンコーラー等により、無電解めつき用触媒を塗布してある絶縁基板上に光硬化性樹脂組成物の液状レジストをコーティングして、加熱乾燥し、画像

形成用基板とする。ドライフィルムレジストとして用いる場合は、ホットロールラミネーターあるいは真空ラミネーターを用いて光硬化性樹脂層を、無電解めつき用触媒を塗布してある絶縁基板表面に加熱圧着し、画像形成用基板とする。

【0054】次に画像形成用基板にマスクフィルムを通して、超高压水銀灯などの紫外線を用いて露光する。次に光硬化性樹脂層に支持体がある場合はこれを除去し、1,1,1-トリクロロエタン、ジクロロメタン、トルエン、キシレン、テトラリン等の現像溶剤で未露光部を現像除去する。必要に応じて、光硬化部の架橋を進行させるために、基板をキュアする。キュア条件は、100~250℃、10分~3時間の範囲で光硬化性樹脂組成物に適した条件を選択する。最後に無電解めつきの前処理を行い、触媒を活性化した後、無電解めつきを70℃で20時間行い、銅の導体を形成する。

【0055】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲は、実施例に限定されるものではない。以下の実施例中の「部」はすべて「重量部」である。

【0056】参考例1

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部、および2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(日本油脂(株)製 パー-ヘキサ25B)1.0重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュー回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出した。この反応生成物をP-1とする。

【0057】参考例2

参考例1と同様の方法で測定した粘度数 η_{sp}/c が0.40のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部と、無水マレイン酸1.5重量部を室温でドライブレンドした後、シリンダー温度300℃、スクリュー回転数230rpmの条件で2軸押し出し機により押出した。この反応生成物をP-2とする。

【0058】実施例1

参考例1で合成したポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸との反応生成物(P-1)60部、テトラエチレングリコールジメタクリレート(M-1、分子量:302)40部、ベンジルジメチルケタール(I-1)5部をクロロベンゼン(S-1)500部に溶解した。溶液1と称する。

【0059】上記溶液1を25μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、室温で30分放置して乾燥させてから、光硬化性樹脂層の透明性(フィルム製膜性と称する)を調べ、以

下の基準で判定した。その結果ランク2であった。ランク3以上のフィルムは可とう性が無く、乾燥後および硬化後のひび割れが激しく、使用不可能であった。

ランク1：全く透明

ランク2：ほとんど透明、面積で10%未満が濁っている

ランク3：面積で10%以上が濁っている

ランク4：全面的に濁っている

このフィルムを2週間保存してから、フィルム表面のべたつき（以下、ブリードと称す）を調べたところ、ブリードは無かった。ブリードが無い場合を○、ブリードがある場合を×とする。

【0060】上記溶液1をガラスーエポキシ基板上にバーコーターを用いて均一に塗布し、120℃の乾燥機中に7分間乾燥して、厚さ20μmの光硬化性樹脂層を形成した。基板1と称する。この基板を超高压水銀灯露光機（オーク社製HMW-201KB）で、21段ステップタブレット（ストウファー社製）および露光部と未露光部が同じ幅のラインパターンを通して、露光した（500mJ/cm²）。

【0061】露光後の基板をテトラリンで1分間スプレー現像し、硬化レジスト像を得た。感度および解像度は、それぞれ10段および60μmだった。別に基板1を超高压水銀灯露光機（オーク社製HMW-201KB）で、マスクフィルムを置かず全面露光した（500mJ/cm²）。テトラリンで1分間スプレー現像・乾燥し、180℃の乾燥機中に1時間入れ現像後の熱ギュアをした。

【0062】この基板をサンドペーパーで表面粗化した後、以下の手順で無電解銅めっきおよび電解銅めっきした。

イ) CD-202（上村工業製）65℃、5分

ロ) PED-104（上村工業製）30℃、1分

ハ) PED-104/AT-105（上村工業製）30℃、8分

ニ) AL-106（上村工業製）室温、4分

ホ) PSY-1A/PSY-1B/ホルマリン（上村工業製）36℃、20分

ヘ) 電解めっき、室温、1時間

めっき後、析出した銅の下の、光硬化性樹脂層の状態を観察し、以下の評価基準で無電解めっき性を判定したところ、ランク1であった。

ランク1：全く異常無し。

2：硬化膜の浮きが見られる。

3：硬化膜のはがれが見られる。

4：硬化膜が完全に剥がれている。

【0063】実施例2～7および比較例1～4

*

*実施例1と同様にして、表1に示す組成により実施した結果を同じく表1に示す。ただし、比較例4のみコーティング後の乾燥温度は80℃、7分で行った。なお、表1に示す組成の略号は、実施例1と以下に示すものである。

【0064】

P-2：参考例2で合成したポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸との反応生成物

P-3：ポリメチルメタクリレート樹脂（旭化成製、商標名：デルペット70N）

P-4：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（旭化成製、商標名：ECR273）

【0065】

M-2：トリメチロールプロパントリアクリレート（分子量：296）

M-3：アクリロイルオキシピバリル酸アクリロイルオキシピバリル（日本化薬製、商標名：KAYARAD MANDA、分子量：313）

M-4：ノナエチレングリコールジアクリレート（分子量：522）

M-5：ヘキサメチレンジイソシアナートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとのウレタン化反応物（分子量：920）

M-6：トリアリルシアヌレート

M-7：ジアリルフタレート

【0066】

I-2：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1（チバガイギー社製、商標名：イルガキュア-369）

I-3：2-（o-クロロフェニル）-4・5-ジフェニルイミダゾリル二量体

I-4：2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3

I-5：イミダゾール系潜在性硬化剤（旭化成製、商標名：ノバキュアHX-3612）

S-2：セロソルブアセテート

【0067】実施例8

実施例1の硬化後のフィルムの誘電率を1GHzで測定したところ、2.8であった。

40 比較例5

比較例4の硬化後のフィルムの誘電率を1GHzで測定したところ、4.0であった。

【0068】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成 ()内は重量部	P-1(60) M-1(40) 1-1(5)	P-1(60) M-2(40) 1-1(5)	P-2(60) M-3(40) 1-1(5)	P-1(70) M-1(30) 1-2(5)	P-2(80) M-2(30) M-5(10) 1-1(5) 1-3(3)	P-1(60) M-1(30) M-6(30) 1-1(5)	P-1(50) M-1(20) M-7(35) 1-1(5) 1-4(3)	P-1(60) M-4(40) 1-1(5)	P-1(40) M-5(60) 1-1(5)	P-3(60) M-1(40) 1-1(5)	P-4(60) M-1(40) 1-1(5) 1-5(22)
S-1(500)	S-1(500)	S-1(500)	S-1(500)	S-1(620)	S-1(600)	S-1(550)	S-1(500)	S-1(500)	S-1(500)	S-1(500)	S-2(40)
フィルム製膜性のランク	2	2	2	2	2	1	1	4	4	1	1
プリード	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
ストウファー21段の感度(500 mJ)	10	9	8	6	8	6	6	—	—	8	6
解像度(L/S=1/1,500 mJ)	80	40	60	40	50	40	40	—	—	200<	160
無電解メッキ性のランク	1	1	1	1	1	1	1	—	—	4	2

【0069】

【発明の効果】本発明の光硬化性樹脂組成物は、優れた耐薬品性、耐熱性を有した上、フィルム化する際の優れた製膜性とフィルム状製品の長期保存安定性を有し、アディティブ法で使われるレジスト材料および永久絶縁材*

* 料として有用である。特に本発明の光硬化性樹脂組成物は低誘電率であり、近年の微細配線を有する高密度プリント配線板、MCMおよびLSI等における層間絶縁膜材料として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// H 0 5 K 3/46

H 0 5 K 3/46

T